

(C) WPI/Derwent

AN - 1997-240420 [22]

AP - JP19950241861 19950920

CPY - MISD

DC - A23 A92

FS - CPI

IC - B29C49/08 ; B29C49/64 ; B29K67/00 ; B29L22/00 ; C08G63/183 ; C08G63/189

MC - A05-E04E A05-E05A A11-B10 A12-P06A

PA - (MISD) MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

PN - JP9076336 A 19970325 DW199722 B29C49/08 004pp

PR - JP19950241861 19950920

XA - C1997-077566

XIC - B29C-049/08 ; B29C-049/64 ; B29K-067/00 ; B29L-022/00 ; C08G-063/183 ; C08G-063/189

AB - J09076336 A polyester bottle is produced by: (a) heating a polyester preform at a temperature greater than 110 deg. C, by 10 deg. C lower than its lower crystallisation temperature; and (b) blow-moulding the preform in a mould whose surface temperature is kept at 60-90 deg. C.

- The polyester preform contains 1-5 mol.% of ethylene-2,6-naphthalate units and 99-95 mol.% of ethylene terephthalate units.

- USE - The bottle is used for cooking oil or brewage bottles.

- ADVANTAGE - Polyester bottles having good UV-light shielding performance and higher transparency can be obtained. They also shrink less on standing.

- (Dwg.0/0)

IW - PRODUCE POLYESTER BOTTLE COOK OIL COMPRISE HEAT POLYESTER PREFORM SPECIFIC TEMPERATURE BLOW MOULD PREFORM SPECIFIC TEMPERATURE HIGH TRANSPARENT

IKW - PRODUCE POLYESTER BOTTLE COOK OIL COMPRISE HEAT POLYESTER PREFORM SPECIFIC TEMPERATURE BLOW MOULD PREFORM SPECIFIC TEMPERATURE HIGH TRANSPARENT

NC - 001

OPD - 1995-09-20

ORD - 1997-03-25

PAW - (MISD) MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

TI - Producing polyester bottles for cooking oil, etc. - comprises heating polyester preform at specific temperature and blow-moulding preform at specific temperature giving higher transparency, etc.

A01 - [001] 018 ; D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D90 E21 E00 ; D11 D10 D20

D18 D32 D78 D50 D63 D93 E22 E00 ; P0839-R F41 D01 D63 ; H0293 ;

S9999 S1536-R ; S9999 S1434 ; S9999 S1456-R ; H0011-R ; P1978-R

P0839 D01 D50 D63 F41 ; P0839-R F41 D01 D63 ;

- [002] 018 ; P0839-R F41 D01 D63 ; S9999 S1434 ; S9999 S1536-R ; S9999 S1456-R ;

- [003] 018 ; ND07 ; ND01 ; N9999 N6177-R ; N9999 N6451 N6440 ;

K9847-R K9790 ; B9999 B4397 B4240 ; Q9999 Q7589-R ; Q9999 Q8435

Q8399 Q8366 ; B9999 B5550 B5505 ; B9999 B3678 B3554 ; N9999 N6780-R

N6655 ; N9999 N6439 ; N9999 N5970-R ; N9999 N5812-R ; N9999 N6597

N6586 ; K9745-R ; N9999 N6586-R ; N9999 N6337-R ; N9999 N6633

N6611 ; B9999 B5243-R B4740 ; B9999 B4251 B4240 ; K9869 K9847 K9790

;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-76336

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/08		9268-4F	B 2 9 C 49/08	
		9268-4F	49/64	
C 0 8 G 63/183			C 0 8 G 63/183	
63/189	N M E		63/189	N M E
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-241861

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 兼崎 建夫

神奈川県平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内

(72) 発明者 若山 裕郎

神奈川県平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内

(74) 代理人 弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 ポリエステルボトルの製造方法

(要約)

【課題】 紫外線遮断性に優れかつ経時収縮の小さいポリエステルボトルの製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレン-2,6-ナフタレート単位を1〜5モル%およびエチレンテレフタレート単位を99〜95モル%含有するポリエステルからなるプリフォームを、110℃より高温で、(低温結晶化温度-10℃)以下の温度に加熱し、型内面温度が60〜90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形することを特徴とするポリエステルボトルの製造方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** エチレン-2, 6-ナフタレート単位を1~5モル%およびエチレンテレフタレート単位を99~95モル%含有するポリエステルからなるプリフォームを、110℃より高温で、(低温結晶化温度-10℃)以下の温度に加熱し、型内面温度を60~90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形することを特徴とするポリエステルボトルの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】**本発明は、紫外線遮断性に優れかつ経時収縮の小さいポリエステルボトルの製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**従来、ポリエチレンテレフタレート(以下、単にPETと呼ぶことがある)で代表されるポリエステル樹脂からなるポリエステルボトルは、優れた透明性、表面光沢、耐衝撃性、剛性、ガスバリア性などの特性を生かして、各種食品等の容器として広く用いられている。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】**しかしポリエチレンテレフタレートは醸造酒、食用油を長期間包装するためには紫外線遮断性が不十分であり、また経時収縮、すなわち夏場の貯蔵や輸送の際に比較的長時間経過することにより、内容量が減少する現象が見られるという問題があった。

**【0004】**本発明は、上記問題を解決し、紫外線遮断性に優れかつ経時収縮の小さいポリエステルボトルの製造方法を提供するものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】**本発明は、エチレン-2, 6-ナフタレート単位を1~5モル%およびエチレンテレフタレート単位を99~95モル%含有するポリエステルからなるプリフォームを、110℃より高温で、(低温結晶化温度-10℃)以下の温度に加熱し、型内面温度を60~90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形することを特徴とするポリエステルボトルの製造方法である。

**【0006】**本発明においては、エチレン-2, 6-ナフタレート単位とエチレンテレフタレート単位の総量に対し、エチレン-2, 6-ナフタレート単位を1~5モル%、好ましくは1~3モル%が必要とされる。

**【0007】**エチレン-2, 6-ナフタレート単位が1モル%未満では紫外線遮断性が不十分であり、5モル%を越えると紫外線遮断性の改善効果は頭打ちとなり、ブロー延伸成形されたポリエステルボトルの透明性が悪化する。

**【0008】**本発明におけるポリエステルは、エチレン-2, 6-ナフタレートの主たる構成単位とするポリエ

ステル(以下PENとすることがある)と、エチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステル(以下PETとすることがある)とを熔融混合することにより得られる。

**【0009】**熔融混合する前のPEN、PETはそれぞれの主たる構成単位以外の成分を5モル%以下の範囲で共重合させたものであっても良い。

**【0010】**また、本発明におけるポリエステルは、エチレン-2, 6-ナフタレート単位とエチレンテレフタレート単位とを、エチレン-2, 6-ナフタレート単位を1~5モル%、好ましくは1~3モル%の割合となるように共重合させることによっても得られる。

**【0011】**こうして得られる本発明におけるポリエステルは、固有粘度が0.5~1.0、好ましくは0.6~0.9の範囲にあり、通常の射出成形法によりプリフォームを得ることができる。

**【0012】**本発明においては、極めて小さな経時収縮を実現し、透明なポリエステルボトルを得るためにプリフォームを、110℃より高温で、(低温結晶化温度-10℃)以下の温度に加熱する必要がある。

**【0013】**110℃以下では、後で示す経時収縮率が0.3%より大きくなり、一方、低温結晶化温度-10℃よりも高温にすると、プリフォームが結晶化により白化を生ずるとともに軟化して精度良くブロー成形することが困難となる。

**【0014】**本発明においては、極めて小さな経時収縮を実現し、透明なポリエステルボトルを得るために、型内面温度を60~90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形する必要がある。

**【0015】**型内面温度が60℃より低いと、後で示す経時収縮率が0.3%より大きくなり、一方、型内面温度が90℃を越えると、ブロー成形されたポリエステルボトルを、ブロー成形型から取り出す際に熱変形を生じ易いので上記範囲が必要である。

**【0016】**さらに、プリフォームを、従来より高めの110℃より高温で加熱すること、および、型内面温度が60~90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形することにより、ブロー延伸時のプリフォーム壁が伸びやすくなるため、ブロー成形型へのなじみがよく型忠実なポリエステルボトル得られるばかりか、ブロー延伸成形と同時にブロー成形型内に装着された別体の取手などにプリフォーム壁を巻き付かせて取り付け、いわゆるアウトサート成形がやりやすいという効果もある。

**【0017】**

**【発明の実施の形態】**本発明において、使用する物性値の測定方法は以下の通りである。

**【0018】**1) 固有粘度

フェノール/テトラクロルエタンの50/50混合溶媒を用いて、30℃で測定した。

**【0019】**2) 紫外線遮断性

ボトルの胴部からサンプルを切り出し、日立製作所製228型分光光度計を用いて紫外線波長領域で光線透過率を測定し、0の部分で遮断波長とした。

#### 【0020】3) プリフォーム温度

あらかじめ半割りにしたプリフォームを閉じ合わせた状態で加熱して、ブロー延伸する直前に、プリフォームの外側表面と、開いた内側表面とを赤外放射温度計で測定し、両者の平均値を求めた。

#### 【0021】4) 経時収縮率

ブロー延伸後のポリエチレンボトルを20℃、60%RHで24時間保管した後、処理前満注容量(20℃の水を使用)を測定し、その後40℃、60%RHで7日間保管した後、処理後満注容量(20℃の水を使用)を測定し、処理による満注容量の減少量を、処理前満注容量に対する百分率で表し、経時収縮率とした。

#### 【0022】5) 低温結晶化温度(Tcc)

室温から10℃/分で昇温し、結晶化による発熱ヒーク温度を測定した。

#### 【0023】6) ヘーズ

ボトル胴部からサンプルを切り出し、ヘーズメータにより測定した。

#### 【0024】

#### 【実施例】

〔実験例1～6〕固有粘度0.84のポリエチレンテレ

フタレート及び固有粘度0.64のポリエチレン-2、6-ナフタレートのチップを各々170℃で3時間熱風乾燥した後、ポリエチレン-2、6-ナフタレートが0～7モル%となる範囲で両者を混合し、(株)日本製鋼所製のTEX30C二軸押出機を用いてシリンダー設定温度280℃で熔融ブレンドの上、吐出後急冷し、固有粘度0.68～0.74の実験例1～6のブレンドチップを得た。

【0025】このブレンドチップを170℃で3時間熱風乾燥し、東芝機械(株)製IS-90B射出成形機で重量62g、胴部外径33mm、肉厚3.5mm、全長155mmの有底プリフォームを得た。

【0026】この有底プリフォームを105℃、120℃に加熱し、型内に別体の取手を装着した、型面温度70℃のブロー成形型内で、延伸棒により軸方向に延伸し、且つ27kg/cm<sup>2</sup>の内圧をかけて円周方向に延伸せしめ胴部外径105mm、全高300mm、胴部肉厚が0.2～0.4mm、内容量1.8リットルの取手付ボトルを得た。

【0027】これら取手付ボトルにつき、紫外線遮断性、経時収縮率、ヘーズを測定した結果を表1に示した。

#### 【0028】

【表1】

	エチレン-2、6- ナフタレート単位 (モル%)	紫外線 バリア性 (遮断波長)	ヘーズ (%)	経時 収縮率 (%)
実験例1	0	—	—	—
実験例2	0	310nm 以下	0.7	0.36
実験例3	1	360nm 以下	1.3	0.22
実験例4	3	365nm 以下	1.5	0.22
実験例5	5	370nm 以下	1.9	0.22
実験例6	7	370nm 以下	2.3	0.28

表1に示すとおり、ポリエチレンテレフタレートのみのプリフォームでは120℃で加熱した実験例1だとプリフォームが熱結晶化により白化して成形できず、105℃と低温の実験例2だと成形できるが紫外線遮断性が310nm以下遮断と十分でなく、経時収縮率も0.36%と0.3%を越えるものであった。

【0029】ポリエチレン-2、6-ナフタレートが1～5モル%となる範囲で両者を混合した実験例3～5では、紫外線遮断性が360～370nm以下と向上し、経時収縮率も0.22～0.26%と0.3%以下の優

れたものであり、さらに実験例3～5では、プリフォーム加熱温度が105℃と低温の実験例2よりも取手へのプリフォーム壁の巻き付きも良好であった。

【0030】ポリエチレン-2、6-ナフタレートが7モル%となるよう両者を混合した実験例6では、ヘーズが2.3と大きく透明性に劣るものであった。

【0031】〔実験例7～11〕次に固有粘度0.84のポリエチレンテレフタレート及び固有粘度0.64のポリエチレン-2、6-ナフタレートのチップを各々170℃で3時間熱風乾燥した後、ポリエチレン-2、6

ーナフタレートが3モル%となるよう両者を混合し、(株)日本製鋼所製のTEX30C二軸押出機を用いてシリンダー設定温度280℃で熔融ブレンドの上、吐出後急冷し、固有粘度0.7の実験例7～12のチップを得た。

【0032】このブレンドチップを170℃で3時間熱風乾燥し、東芝機械(株)製IS-90B射出成形機で重量62g、胴部外径33mm、肉厚3.5mm、全長155mmの有底プリフォームを得た。

【0033】この有底プリフォームを105℃、113℃、123℃に加熱し、型内に別体の取手を装着した、

型面温度70℃のブロー成形型内で、123℃に加熱し型面温度55～95℃のブロー成形型内で、延伸棒により軸方向に延伸し、且つ27kg/cm<sup>2</sup>の内圧をかけて円周方向に延伸せしめ胴部外径105mm、全高300mm、胴部肉厚が0.2～0.4mm、内容量1.8リットルの取手付ボトルを得た。

【0034】これら取手付ボトルにつき、紫外線遮断性、ヘーズ、経時収縮率を測定した結果を表2に示した。

【0035】

【表2】

	プリフォーム 温度(℃)	ブロー金型 温度(℃)	紫外線 バリア性 (遮断波長)	ヘーズ (%)	経時 収縮率 (%)
実験例7	105	70	370nm 以下	1.2	0.38
実験例8	113	70	370nm 以下	1.5	0.24
実験例9	123	70	370nm 以下	1.6	0.20
実験例10	123	55	370nm 以下	1.5	0.40
実験例11	123	95	—	—	—

表2に示す通り、ポリエチレン-2、6-ーナフタレートが3モル%と同じプリフォームでも、プリフォーム加熱温度が105℃の実験例7では経時収縮率が0.38と大きく、取手へのプリフォーム壁の巻き付きも完全ではなかった。

【0036】プリフォーム加熱温度が113～123℃で、型面温度70℃のブロー成形型内で成形した実験例8、9のものは、紫外線遮断性が370nm以下と向上し、経時収縮率も0.20～0.24%と0.3%以下の優れたものであり、さらに実験例8、9では、プリフォーム加熱温度が105℃と低温の実験例7よりも取手へのプリフォーム壁の巻き付きも良好であった。

【0037】しかし、プリフォーム加熱温度が123℃であっても、型面温度55℃と低温のブロー成形型を用いた実験例10は経時収縮率が0.40と大きく、型面

温度95℃と高温のブロー成形型を用いた実験例11は、ブロー成形型からボトルを取り出す時の熱変形が大きいものであった。

【0038】

【発明の効果】本発明はエチレン-2、6-ーナフタレート単位を1～5モル%およびエチレンテレフタレート単位を99～95モル%含有するポリエステルからなるプリフォームを、110℃より高温で、(低温結晶化温度-10℃)以下の温度に加熱し、型内面温度を60～90℃としたブロー成形型内でブロー延伸成形することの特徴とするポリエステルボトルの製造方法であるので、紫外線遮断性に優れかつ経時収縮が小さく、また透明性も高いポリエステルボトルが得られ、取手を取り付ける場合には、取手へのプリフォーム壁の巻き付きが良好である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B29L 22:00

識別記号 序内整理番号

F I

技術表示箇所